

AEROSOL TYPE WATER AND OIL REPELLENT COMPOSITION

Patent number: JP63075082
Publication date: 1988-04-05
Inventor: AMIMOTO YOSHIO; AOYAMA HIROICHI; OKAMOTO SUMIKO
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **International:** C08L33/16; C09K3/18; C09K3/30; D06M15/277; D06M15/643
- **European:**
Application number: JP19860221202 19860918
Priority number(s): JP19860221202 19860918

Report a data error here

Abstract of JP63075082

PURPOSE:To aerosol type water and oil repellent composition, consisting of a copolymer of a specific polymerizable compound, silicone, solvent and propellant and capable of imparting water as well as oil repellency to various fibers. **CONSTITUTION:**A composition obtained by blending (A) a homopolymer or copolymer of a polymerizable compound having perfluoroalkyl group or perfluoroalkenyl group and (meth)acrylic acid group, e.g. $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 2-ethylhexyl methacrylate, etc., with (B) a silicone which is a silicone oil, silicone varnish or a blend thereof, (C) a solvent capable of dissolving the polymer (A), e.g. methylchloroform, etc., and (D) a propellant. The blending weight ratio of the components (A) to (B) is preferably 30:70-95:5.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日

C 09 K 3/18
C 08 L 33/16
C 09 K 3/18
3/30
D 06 M 15/277
15/643

1 0 4
L J E
1 0 2

6958-4H
7167-4J
6958-4H
6958-4H
6768-4L
6768-4L

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 エアゾル型撥水撥油剤組成物

⑯ 特 願 昭61-221202

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者 網 本 吉 雄 大阪府高槻市大蔵司2-15-9
⑱ 発 明 者 青 山 博 一 大阪府高槻市如是町28-1-707
⑱ 発 明 者 岡 本 澄 子 大阪府豊中市千里園3-3-50
⑲ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
⑳ 代 理 人 弁理士 青 山 稔 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

エアゾル型撥水撥油剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) パーフロオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体または前記重合性化合物の少なくとも1種と共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B) シリコーン油、シリコーンワニスまたはそれらの混合物であるシリコーン

(C) 重合体(A)を溶解する溶剤、および

(D) 噴射剤

を配合して成るエアゾル型撥水撥油剤組成物。

2. 重合体(A)とシリコーン(B)との重量比が30:70~95:5である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤組成物。

3. 重合体(A)とシリコーン(B)の合計重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤(C)の合計重

量に対して0.2~2.0重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の撥水撥油剤組成物。

4. 噴射剤(D)の重量が重合体(A)とシリコーン(B)と溶剤(C)の合計重量に対して1/4~2倍である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体を成分とする、各種の繊維に撥水撥油性を付与するエアゾル型撥水撥油剤組成物に関する。

[従来技術]

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が繊維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、エアゾル配合により簡便に繊維織物に適用

されている。しかしながら、かかる撥水撥油剤は、多くの場合、エアゾル散布により被処理物を白化させることがある。従来、白化を防止するため酢酸セロソルブなどを配合している。しかし、酢酸セロソルブは、強い刺激臭を有し、場合によっては撥水性を低下させるという欠点を有する。

[発明の目的]

本発明の目的は、前記欠点を解決したエアゾル配合の撥水撥油剤組成物を提供することにある。

[発明の構成]

本発明の目的は、

(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種、または共重合体または前記重合性化合物の少なくとも1種と共重合可能な重合性化合物との共重合体、

(B) シリコン油、シリコンワニスまたはそれらの混合物であるシリコン

(C) 重合体(A)を溶解する溶剤、および



[式中、Rfは炭素数3～21のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリール基、nは1～10の整数を表わす。]で示される化合物を挙げることができる。

さらに具体的には、CF₃(CF₂)_n(CH₂)_mOCOCCH=CH₂、CF₃(CF₂)_n(CH₂)_mOCOC(CH₃)=CH₂、(CF₃)₂CF(CF₂)_n(CH₂)_mOCOCCH=CH₂、CF₃(CF₂)_n(CH₂)_mOCOC(CH₃)=CH₂、CF₃(CF₂)_n(CH₂)_mOCOCCH=CH₂、CF₃(CF₂)_nSO₂N(CH₃)(CH₂)_mOCOC(CH₃)=CH₂、(CF₃)₂CF(CF₂)_n(CH₂)_mOCOC(CH₃)=CH₂、(CF₃)₂CF(CF₂)_nCH₂CH(OCOCH₃)CH₂OCOC(CH₃)=CH₂、



(D) 噴射剤

を配合して成るエアゾル型撥水撥油剤組成物により達成される。

重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：



(CF₃)₂CF(CF₂)_nCH₂CH(OH)CH₂OCOCCH=CH₂、C₆F₁₁-O--CH₂OCOCCH=CH₂、C₆F₁₁-O--CH₂OCOC(CH₃)=CH₂を例示することができる。

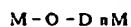
他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

(1)アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、ラウリル、ステアリル、イソボルニル、β-ヒドロキシエチル、グリシジルエステル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、RO(CH₂CH₂O)_nH(ここで、Rはアルキル基、nは1以上の整数である。)とのエステル、(2)酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、(3)スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、(4)フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニ

ルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸ア
リル、カプリル酸アリル、カブロン酸アリル等の
脂肪族のアリルエステル類、(6)ビニルメチルケ
トン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケ
トン類、(7)N-メチルアクリルアミド、N-メ
チロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類、
(8)2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、イソ
ブレン等のジエン類、および(9)ジメタクリル酸
エチレン等のアルキレングリコールまたはポリア
ルキレングリコールのアクリル酸またはメタクリ
ル酸エステルなどを例示できる。

シリコン(B)として、シリコン油、シリコ
ンワニスまたはこれら混合物を用いる。

シリコン油は、最も一般的には、式：



[但し、Mは $(CH_3)_3Si-$ 、Dは $-(CH_2)_nSi$
O-、nは0~8の整数である。]

で示されるメチルシリコン油であって、粘度が
25℃において0.65~100000cs(センチ
ストークス)である。メチルシリコン油には、ご

であり、nは平均0.1~6(ここで有機基R $(CH_3$ 、
C $_6$ H $_5$ およびCH $_2=CH)$ とSiとの平均モル比
R/Siが1.3~1.9である。)であり、通常、
メチル基とフェニル基の平均モル比 Me/Phが
0.5以上である。]で示される繰り返し単位を有
する。本発明では、以上に挙げたものに限らず、
使用することができる。

尚、シリコンワニスを製造するには、2つの
官能基を持ったジクロロシラン、例えば、ジメチ
ルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラ
ン、メチルビニルジクロロシラン、ジフェニルジ
クロロシランなどと、3つの官能基を持ったトリ
クロロシラン、例えばメチルトリクロロシラン、
フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシ
ランなどを適当な割合で混合し、それを共加水
分解した後、加熱によって縮合して得られる初期の
低重合体を溶剤に溶解する。

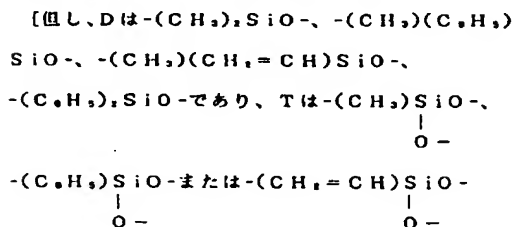
シリコン油およびシリコンワニスには市販
品、例えば、トーレシリコンSH710および
SD8000(トーレシリコン(株)製)(粘度

く少量の $-(CH_3)_3Si-O-$ を含むものもある。

$$\begin{array}{c} | \\ O- \end{array}$$

このほか、 $-(CH_3)_3SiO-$ に代えて
 $-(C_6H_5)_3SiO-$ 、 $-H(CH_2)_nSiHO-$ 、
 $-(CH_3)(C_6H_5)SiO-$ 、 $-(C_6H_5)_2SiO-$
 と $-(CH_3)_3SiO-$ との混合したものまたはこ
 れらのメチル基やフェニル基を塩素化したものを
 構造単位として有するシリコンが代表的なシリ
 コーン油である。本発明では、以上に挙げたもの
 に限らず、使用することができる。

シリコンワニスは、重合初期状態にあるシリ
 コーン樹脂を溶剤に溶解したもので、加熱すると
 縮合を起こして三次元網状構造の皮膜を形成する
 ものである。シリコン樹脂は式：DTn



SH710:500cps、SD8000:50%
ミネラルターベン溶液で5cps)などを使用するの
が好都合である。

共重合体(A)とシリコン(B)との重量比は
30:70~95:5であることが好ましい。

溶剤(C)は、重合体(A)を溶解する溶剤である
が、代表的なものとしては、炭化水素、例えばヘ
キサン、石油ターベン、含ハロゲン炭化水素、例
えばメチルクロロホルム、ハロゲン化水素、例え
ばトリクロロトリフルオロエタン、トリクロロエ
チレンおよびテトラクロロエチレンなどが挙げら
れる。

溶剤(C)の量は、重合体(A)とシリコン(B)
の合計重量が重合体(A)とシリコン(B)と溶剤
(C)の合計重量に対して0.2~2.0重量%にな
る量であることが好ましい。

噴射剤(D)の代表的な例としては、トリクロロ
フルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンおよ
びクロロジフルオロエタンなどが挙げられる。

噴射剤(D)の重量は重合体(A)とシリコン

(B)と溶剤(C)の合計重量に対して1/4~2倍であることが好ましい。

本発明の撥水撥油組成物には、他の成分、例えばシリコンワニスの硬化剤などを必要に応じて加えることができる。

本発明の撥水撥油組成物を製造するには、例えば、重合体(A)を溶剤(C)により溶解した後、シリコン(B)を混合し、次いで噴射剤(D)を混合すればよい。

本発明の撥水撥油組成物を吹き付けにより適用する適当な基体は、天然および合成繊維ならびに皮革などである。

[発明の効果]

本発明のエアゾル型撥水撥油剤組成物においては、これにより処理された基体に白化が生じず、優れた撥水性が得られる。

[実施例]

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

撥水性は、JIS L-1005のスプレー法に

の混合物に、噴射剤ジクロロジフルオロメタン(ダイフロン12、ダイキン(株)製)30重量部を加えて混合し、エアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。この組成物を、ナイロンの黒布に吹き付けたが、白化は生じなかった。また、ポリエステル/綿混紡布での撥水性を測定したが、結果を第2表に示す。

実施例2~8

第2表に示すような種類および量の重合体、シリコンおよび溶剤を用い、ジクロロジフルオロメタン30重量部を加え、エアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。撥水性および白化の結果を第2表に示す。尚、シリコン油には実施例1と同様のもの、シリコンワニスにはトーレシリコンSD8000を用いた。

比較例1

実施例2と同様の重合体の0.4%メチルクロホルム溶液100重量部にジクロロジフルオロメタン30重量部を加えてエアゾル型撥水撥油剤組成物を調製した。撥水性および白化の結果を第

2表に示す。撥水性Noとして表した。撥水性の評価基準を第1表に示す。

第1表

撥水性No	状 態
100	表面に付着湿潤がない
90	表面にわずかに付着湿潤を示す
80	表面に部分的湿潤を示す
70	表面に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
0	表裏面が完全に湿潤を示す

実施例1

含フッ素モノマー $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COCH}=\text{CH}_2$ [$n=3$ のもの55重量%と $n=4$ のもの28重量%と $n=5$ のもの11重量%と $n=6$ のもの4重量%と $n=7$ のもの1重量%の混合物] (以下、モノマーaと略す。)と2-エチルヘキシルメタクリレート(以下、モノマーbと略す。)の共重合体の0.4重量%メチルクロホルム溶液70重量部とシリコン油(トーレシリコンSH700、東レ(株)製)の0.4重量%メチルクロホルム溶液30重量部

2表に示す。

比較例2

第2表に示す重合体を用いる以外は、比較例1を繰り返した。撥水性および白化の結果を第2表に示す。

第 2 表

	重合体 (A)		シリコン (B)		(A):(B) (重量比)	溶 剤	吹き付け量 (g/1000cm ²)	撥水性	白化
	種 類	重量比	種 類	重量比					
実施例 1	モノマー a 2-エチルヘキシルメタクリレート	6 4	シリコン油	-	70:30	メチルクロロホルム	10	90	なし
実施例 2	モノマー a 2-エチルヘキシルメタクリレート グリシジルメタクリレート	6 3 1	シリコンワニス	-	70:30	メチルクロロホルム	10	100	なし
実施例 3	モノマー a ステアシルメタクリレート	5 5	シリコン油	-	70:30	ミネラルターペン	10	80	なし
実施例 4	モノマー a ステアシルアクリレート モノマー b 1)	6 3.5 0.5	シリコンワニス	-	80:20	ミネラルターペン	10	90	なし
実施例 5	モノマー a シクロヘキシルメタクリレート	7 3	シリコン油 シリコンワニス	2 8	50:50	メチルクロロホルム	5	90	なし
実施例 6	モノマー a 2-エチルヘキシルメタクリレート N-メチロールアクリルアミド	6 3.5 0.5	シリコンワニス	-	60:40	メチルクロロホルム	10	100	なし
実施例 7	モノマー a グリシジルメタクリレート	7 3	シリコン油	-	60:40	メチルクロロホルム	10	90	なし
実施例 8	モノマー a ステアシルアクリレート モノマー c 2)	6 3 1	シリコン油 シリコンワニス	1 9	50:50	メチルクロロホルム	5	90	なし
比較例 1	モノマー a 2-エチルヘキシルメタクリレート グリシジルメタクリレート	6 3 1	—	-	100:0	メチルクロロホルム	10	80	あり
比較例 2	モノマー a ステアシルメタクリレート モノマー b	6 3.5 0.5	—	-	100:0	メチルクロロホルム	10	80	あり

注 1) モノマー b: $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$, [n=平均2.3]

2) モノマー c: $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$, [n=平均9]

BEST AVAILABLE COPY